

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-023389

(43)Date of publication of application : 23.01.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/40  
G25D 5/02  
H01L 21/027

(21)Application number : 2000-206058

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 07.07.2000

(72)Inventor : FURUHATA TOMOYOSHI  
KATO HIDETO

**(54) FINE PATTERN FORMING MATERIAL AND FINE PLATING PATTERN FORMING METHOD USING THE SAME AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fine pattern forming material which consists of a compound having one condensable methylol group and a water-soluble high-polymer compound as essential components in one molecule and produces a water-insoluble compound of a non-crosslinking type by the presence of an acid.

SOLUTION: This fine pattern forming material is capable of surely forming fine space patterns without the occurrence of intermixing with a resist pattern layer capable of supplying an acid and is adequately used for the formation of the fine plating patterns and semiconductor devices and has excellent storage stability.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 F 7/40	5 1 1 5 2 1	G 0 3 F 7/40	5 1 1 2 H 0 9 6 5 2 1 4 K 0 2 4
C 2 5 D 5/02		C 2 5 D 5/02	E
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-206058 (P2000-206058)

(22) 出願日 平成12年7月7日 (2000.7.7)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 降▲旗▲ 智欣

群馬県碓氷郡松井町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(72) 発明者 加藤 英人

群馬県碓氷郡松井町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細パターン形成材料並びにこれを用いた微細めっきパターン形成方法および半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 1分子中に1つの縮合性メチロール基を有する化合物および水溶性高分子化合物を主成分とし、酸の存在により非架橋型の非水溶性化合物を生じること特徴とする微細パターン形成材料。

【効果】 本発明の微細パターン形成材料は、酸を供給可能なレジストパターン層とインターミキシングを発生することがなく、確実に微細なスペースパターンを形成することができて、微細めっきパターンおよび半導体装置の形成に好適に用いられ、またこの微細パターン形成材料は貯蔵安定性に優れたものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1 分子中に 1 つの縮合性メチロール基を有する化合物および水溶性高分子化合物を主成分とし、酸の存在により非架橋型の非水溶性化合物を生じることと特徴とする微細パターン形成材料。

【請求項 2】 1 分子中に 1 つの縮合性メチロール基を有する化合物が、フランメチロールである請求項 1 記載の微細パターン形成材料。

【請求項 3】 1 分子中に 1 つの縮合性メチロール基を有する化合物が、N-メチロールアミドである請求項 1 記載の微細パターン形成材料。

【請求項 4】 水溶性高分子化合物として、ポリビニルアルコール、水溶性セルロースエーテル、ポリアクリル酸、ポリビニルセタール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレニミン、ポリエチレンオキシド、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、オキサソリン基含有水溶性樹脂から選ばれる 1 種または 2 種以上の混合物である請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の微細パターン形成材料。

【請求項 5】 導体のコア基板上に酸を供給することが可能なレジストパターンを形成する工程と、請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の微細パターン形成材料を用い、このレジストパターン上にこのレジストパターンを溶解せず、かつ酸の存在により水またはアルコール性水溶液に対して不溶化する被覆材料層を形成する工程と、前記レジストパターンと被覆材料層との界面部分に水またはアルコール水溶液に対する不溶化層を形成する処理工程と、前記レジストパターンを溶解させないで、前記被覆材料層の水またはアルコール水溶液可溶部分を溶解し前記レジスト上に水またはアルコール水溶液に対する不溶化膜を形成する工程と、このパターンをマスクとして電解めっき法または無電解めっき法により導体パターンを被着形成する工程とを含むことを特徴とする微細めっきパターン形成方法。

【請求項 6】 半導体基板上に酸を供給することが可能なレジストパターンを形成する工程と、請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の微細パターン形成材料を用い、このレジストパターン上にこのレジストパターンを溶解せず、かつ酸の存在により水またはアルコール性水溶液に対して不溶化する被覆材料層を形成する工程と、前記レジストパターンと被覆材料層との界面部分に水またはアルコール水溶液に対する不溶化層を形成する処理工程と、前記レジストパターンを溶解させないで、前記被覆材料層の水またはアルコール水溶液可溶部分を溶解し前記レジスト上に水またはアルコール水溶液に対する不溶化膜を形成する工程と、このパターンをマスクとして前記半導体基板上にエッチングする工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、酸の存在により非架橋型の非水溶性化合物を生じる水溶性微細パターン形成材料並びにこれを用いた微細パターンめっき形成方法および半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 近年、ハードディスクドライブ装置の分野において、その記録密度の向上に伴い、線幅の間隔が 0.5  $\mu\text{m}$  以下の極めて小さい各種金属めっきパターンを高精度で形成する方法が望まれている。一般的に、微細めっきパターンの形成はフォトリソグラフィ技術によりレジストパターンを形成し、その後形成したレジストパターンをマスクとし、各種下地金属膜上に電解めっき法あるいは無電解めっき法によりめっき膜を形成した後、レジストをエッチングにより除去する方法により行われている。

【0003】 一方、半導体デバイスの分野においても、その高集積化に伴いレジストパターンのライン&スペースサイズまたはホール開口サイズにも非常な微細化が要求されている。一般的に半導体製造プロセスにおける微細パターンの形成は、フォトリソグラフィ技術によりレジストパターンを形成し、その後形成したレジストパターンをマスクとし、各種下地膜をエッチングにより除去する方法により行われている。

【0004】 いずれの分野においても微細なエッチングパターンまたはめっきパターンを形成するためには、レジストの微細なパターンを得るためのフォトリソグラフィ技術が重要な鍵となる。

【0005】 そして、このレジストパターンの微細化への要求を達成するために、高解像力化技術では、高 NA 化や短波長化に対応して変形照明技術や位相シフト法などのマスク技術等の超解像技術を組み込んだ露光法の研究が行われている。一方レジストにおいても、光源の短波長化に伴い、g 線、i 線のノボラック材料から化学増幅プロセスに対応可能な材料への進展が図られているが、露光波長の制約によりレジストパターンの微細化には限界が生じている。

【0006】 そのため、従来の露光技術により得られたレジストパターンのスペース部またはホール部をさらに縮小する方法として、半導体装置製造プロセスの分野では、特開平 6-250379 号公報、特開平 7-134422 号公報、特開平 10-73927 号公報、特開平 11-204399 号公報に開示されている方法がある。しかし、これらの方法では、酸を供給することが可能なレジストパターン層とこの外壁を覆う被覆材料とのインターミキシングが発生しレジストパターンを变形させる可能性がある問題や、被覆材料として多官能の架橋性材料を用いているためその組成物自体の保存安定性に問題がある可能性がある。

【0007】 本発明は、酸を供給することが可能なレジストパターン層とこの外壁を覆う被覆材料とのインター

ミキシングを発生することなく、かつ貯蔵安定性に優れた非架橋型の非水溶性化合物を生じる水溶性微細パターン形成材料並びにこれを用いた微細パターンめっき形成方法および半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

# 【0008】

【課題を解決するための手段および発明の実施の形態】  
本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行い、酸を供給することが可能なレジストパターン層とこの外壁を覆う被覆材料とのインターミキシングが発生することなく、かつ貯蔵安定性に優れた非架橋型の非水溶性化合物を生じる水溶性微細パターン形成材料並びにこれを用いた微細パターンめっき形成方法および半導体装置の製造方法において、特に酸の存在により唯一つの官能基がカップリング反応をおこし、ポリマーポリマー間で結合を持たない非架橋型であり、かつ水溶性である化合物に着目した。そして、1分子中に1つの縮合性メチロール基を有する化合物および水溶性高分子化合物を主成分とした材料が、酸を供給することが可能なレジストパターン層とインターミキシングが発生することなく、酸の存在により唯一つの縮合性メチロール基が縮合反応を起こし、貯蔵安定性に優れた水溶性微細パターン形成材料であることを見出し、またこれを用いた微細パターンめっき形成方法および半導体装置の製造方法をなすに至った。

【0009】従って、本発明は、(1) 1分子中に1つの縮合性メチロール基を有する化合物および水溶性高分子化合物を主成分とし、酸の存在により非架橋型の非水溶性化合物を生じることを特徴とする微細パターン形成材料、(2) 導体のコア基板上に酸を供給することが可能なレジストパターンを形成する工程と、上記微細パターン形成材料を用い、このレジストパターンに対するこのレジストパターンを溶解せず、かつ酸の存在により水またはアルコール性水溶液に対して不溶化する被覆材料層を形成する工程と、前記レジストパターンと被覆材料層との界面部分に水またはアルコール水溶液に対する不溶化層を形成する処理工程と、前記レジストパターンを溶解させないで前記被覆材料層の水またはアルコール水溶液可溶部分を溶解し、前記レジスト上に水またはアルコール水溶液に対する不溶化膜を形成する工程と、このパターンをマスクとして電解めっき法または無電解めっき法により導体パターンを被着形成する工程とを含むことを特徴とする微細めっきパターン形成方法、(3) 半導体基板上に酸を供給することが可能なレジストパターンを形成する工程と、上記微細パターン形成材料を用い、このレジストパターン上にこのレジストパターンを溶解せず、かつ酸の存在により水またはアルコール性水溶液に対して不溶化する被覆材料層を形成する工程と、前記レジストパターンと被覆材料層との界面部分に水またはアルコール水溶液に対する不溶化層を形成する処理工程

と、前記レジストパターンを溶解させないで前記被覆材料層の水またはアルコール水溶液可溶部分を溶解し、前記レジスト上に水またはアルコール水溶液に対する不溶化膜を形成する工程と、このパターンをマスクとして前記半導体基材をエッチングする工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法を提供する。

【0010】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の微細パターン形成材料は、1分子中に一つの縮合性メチロール基を有する化合物と水溶性高分子化合物とを主成分とし、酸の存在により非架橋型の非水溶性化合物を生じるものである。

【0011】本発明で用いられる1分子中に1つの縮合性メチロール基を有する化合物としては、例えば2-フランメタノール、3-フランメタノール、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等が挙げられる。また、上記フランメタノール類またはN-メチロールアミド類の他に、酸の存在によりヒドロキシ基を持つ分子との間で2分子間縮合反応を起こし水溶性から非水溶性に変化する化合物ならば制限はない。これらはその1種を単独または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0012】本発明に用いられる水溶性高分子化合物として望ましいものは、ポリビニルアルコール、水性セロースエーテル、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、スチレン-無水マイレン酸共重合体、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、オキサソリン基含有水溶性樹脂の1種または2種以上の混合物である。また、上記水溶性高分子化合物の他に、上記水溶性高分子化合物の2種類以上による共重合体で水溶性の高分子化合物ならば特に制限はない。

【0013】上記縮合性メチロール基含有化合物と水溶性高分子化合物との配合割合は適宜選定されるが、重量比として、前者：後者＝1：100～1：1、特に1：10～1：2の割合で使用することが好ましい。縮合性メチロール基含有化合物の割合が少なすぎると、前記水またはアルコールに対する不溶層が形成されないことがある。縮合性メチロール基含有化合物の割合が多すぎると、被覆材料組成物自体の保存安定性が劣ったり、レジストパターンとインターミキシングを起こしてパターン自体を変形させることがある。

【0014】上記微細パターン形成材料は、使用に際して、水および/または親水性有機溶媒に溶解して使用される。この場合、微細パターン形成材料の濃度は適宜選定され、スピンコーティングなどの方法で容易にかつ所用の膜厚の層を形成し得るように調整すればよい。

【0015】ここで、上記溶媒として具体的には、レジストパターン溶解しないであつたバインダーである水溶性高分子と縮合性メチロール基含有化合物を溶解するものならば特に限定しない。この溶媒としては、純水、純水

とメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコールとの混合溶媒、純水とγブチロラクトンまたはN-メチルピロリドンなどの水溶性有機溶剤との混合溶媒、純水とアルコールとγブチロラクトンまたはN-メチルピロリドンなどの混合溶媒などを用いることが出来る。

【0016】なお、上記材料には、エチレングリコールなど水溶性の可塑剤を添加することが出来る。同じく成膜性向上のためにスリーエム社製のフロラード等の水溶性界面活性剤を添加することも出来る。

【0017】本発明の微細パターン形成方法および半導体装置の製造方法は、いずれも上記微細パターン形成材料を用いて、酸を供給することが可能なレジストパターンの側壁（ラインの側壁）にこの微細パターン形成材料による不溶化層を形成し、レジストパターンのスペー

ス部を狭くするものである。

【0018】具体的には、本発明の微細めっきパターンの形成方法は、導体のコア基板上に酸を供給することが可能なレジストパターンを形成する工程と、上記微細パターン形成材料を被覆材料として用い、このレジストパターンの側壁（ラインの側壁）にこの微細パターン形成材料を溶解せず、かつ酸の存在により水またはアルコール性水溶液に対して不溶化する被覆材料層を形成する工程と、前記レジストパターンと被覆材料層との界面部分に水またはアルコール水溶液に対する不溶化層を形成する処理工程と、前記レジストパターンを溶解させないで前記被覆材料層の水またはアルコール水溶液可溶部分を溶解し、前記レジスト上に水またはアルコール水溶液に対する不溶化膜を形成する工程と、このパターンをマスクとして電解めっき法または無電解めっき法により導体パターンを被着形成する工程とを備える。

【0019】本発明の半導体装置の製造方法は、半導体基板上に酸を供給することが可能なレジストパターンを形成する工程と、上記微細パターン形成材料を被覆材料として用い、このレジストパターン上にこのレジストパターンを溶解せず、かつ酸の存在により水またはアルコール性水溶液に対して不溶化する被覆材料層を形成する工程と、前記レジストパターンと被覆材料層との界面部分に水またはアルコール水溶液に対する不溶化層を形成する処理工程と、前記レジストパターンを溶解させないで前記被覆材料層の水またはアルコール水溶液可溶部分を溶解し、前記レジスト上に水またはアルコール水溶液に対する不溶化膜を形成する工程と、このパターンをマスクとして前記半導体基板上にエッチングする工程とを備える。

【0020】ここで、微細めっきパターンの形成において用いられる導体のコア基板としては、公知の材料が用いられ、例えば、鉄、ニッケル、コバルトまたはそれらの合金、銅、金等を使用することができる。また、半導体装置の製造において用いられる半導体基板も、シリコ

ン基板等、公知のものが用いられる。

【0021】本発明においては、まず、上記基板に露光または加熱によって酸を供給するレジスト組成物を用いてレジストパターンを形成する。

【0022】本発明の微細めっきパターンの形成方法または半導体装置の製造方法において用いることの出来る、酸を供給することが可能なレジスト組成物としては、従来一般的に用いられているレジスト用ベースポリマーとしてよく知られている酸不安定基を導入したポリビニルフェノール等のポリマーおよび酸発生剤を主体とする組成物で構成された化学増幅型レジスト組成物や、クレゾールノボラック樹脂、ナフトキノンジアジド系感光剤を主体とする組成物で構成された化学変化型レジスト組成物に酸発生剤を混入したレジスト組成物等を用いることができる。

【0023】本発明で用いることのできるレジスト組成物は、露光または加熱によって酸を発生するレジスト組成物である。この露光または加熱によって発生する酸が、本発明の水溶性被覆材料中の縮合性メチロール基を有するモノマー間、あるいは縮合性モノマーと水溶性高分子中のヒドロキシ基との間における縮合反応触媒となり、非架橋タイプかつ非水溶性タイプの脱水生成物を生じさせ、それがレジスト外壁を覆う被覆膜として形成されることになる。

【0024】上記レジスト組成物を用いてレジストパターンを形成する方法としては、通常用いられている一般的なレジストプロセスを適用できる。つまり、基板上にスピンコーティング等によりレジストを塗布した後、プリベーク（70～130℃）を行い、g線、i線、Deep-UV、電子線、X線などそのレジスト組成物に適用した光源を用いて露光し、さらに必要に応じて、ポストエクスポージャーベーク（60～120℃）を行う。次に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液等を用い、現像を行うものである。なお、レジスト膜の厚さは特に制限されないが、1～20μm程度とすることができる。

【0025】次に、上記レジスト組成物にパターンニングした基板上に、このレジストパターンを溶解せず、かつ酸の存在により水またはアルコール性水溶液に対して不溶化する被覆材料、すなわち上記微細パターン形成材料を塗布する。この被覆材料の塗布方法は、レジスト層上に均一に塗布可能であれば特に限定されるものではなく、スプレーコーティング法、スピンコーティング法、ディップ法等により塗布可能である。この被覆材料を塗布した後、必要に応じてプリベーク（好ましくは60～100℃）を行い、被覆材料層を形成する。

【0026】なお、この被覆材料層の厚さも特に制限されないが、0.2～2μm、特に0.3～1μmとすることが好ましい。

【0027】このように被覆材料層を形成した後、加熱

によりレジスト層から酸を供給し、不溶化膜を形成する場合は、基材上のレジストパターンと上記被覆材料層とを好ましくは100～150℃で加熱処理（以後、このプロセスをミキシングベークと称する）し、レジスト層から酸の供給を促し、被覆材料層との界面で縮合性メチロール基を有するモノマー間、あるいは縮合性モノマーと水溶性高分子中のヒドロキシ基との間における縮合反応を発生させる。この場合のミキシングベーク温度、時間は、100～150℃、60～200 sec.であることが好ましいが、用いるレジスト組成物の種類および必要とする被覆材料層の厚みにより適正に設定可能である。

【0028】次に、水または低級アルコール水溶液を用いて、分子内脱水反応に関与していない被覆材料層を除去し、外壁に不溶化層を伴ったレジストパターンを得る。以上の処理によりライン&スペースパターンまたは孤立抜きパターンのスペース幅の縮小されたパターンを得ることが可能となる。このように、上述した微細パターン形成方法では、ミキシングベークによりレジスト層から被覆材料へ酸の供給を発生させるものである。

【0029】一方、露光により酸を供給する場合、レジスト組成物をパターンニングしたのち、被覆材料を塗布、形成するまでの工程は前述したプロセスと同様である。この方法は次の加熱処理工程、つまりミキシングベークの代わりに、そのまま再度露光を行うことによりレジスト層から酸を供給するものである。この時用いることの出来る光源は、レジスト組成物をパターンニングする際に用いた光源と同じで、露光により酸を発生するものであるが特に限定はしない。

【0030】更に必要に応じ、ミキシングベーク（好ましくは100～150℃）する。これによりレジスト層から被覆材料層への酸の供給を促進させ、被覆材料層との界面で被覆材料中の縮合性メチロール基を有するモノマー間、あるいは縮合性モノマーと水溶性高分子中のヒドロキシ基との間における縮合反応を発生させる。この場合のミキシングベーク温度、時間は、100～150℃、60～200 sec.であることが好ましく、用いるレジスト材の種類および必要とする被覆材料層の厚みにより適正に設定可能である。次に同様にして、水または低級アルコール水溶液を用いて、分子内脱水反応に関与していない被覆材料層を除去し、外壁に不溶化層を伴ったレジストパターンを得る。

【0031】上記のように不溶化膜を形成した後は、微細めっきパターンを形成する場合は上記レジストパターンをマスクとして、常法により電解めっき法または無電解めっき法により導体パターンを被着形成し、その後、レジストパターンを除去するものである。なお、電解めっき、無電解めっきとしては、電解銅めっき、無電解銅めっき、電解鉄-ニッケルめっき、電解金めっき等が挙げられ、公知のめっき浴、めっき条件でめっきすること

ができる。

【0032】一方、半導体装置の製造の場合は、不溶化膜を形成したレジストパターンをマスクとして、常法に従って半導体基材をエッチングした後、レジストパターンを除去するものである。

#### 【0033】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

- 10 【0034】[レジストパターン形成例1] レジスト組成物としてポリー（p-ヒドロキシスチレン）（ $M_w=10500$ ,  $M_w/M_n=1.03$ ）としてtert-ブチルキシルボニルオキシ基12モル%を導入したベースポリマー（35重量部）、酸発生剤としてジフェニルジアゾメタン（1.5重量部）、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（65重量部）で構成されたエキシマレーザ化学増幅ボジ型レジストを調製した。次に、これを6インチシリコンウェハ上にFtE膜をスパッタリングした基板上にスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で120℃/120秒にてプリベークし、厚さ6.0μmのレジスト膜を形成し、KrFエキシマレーザーステッパー（ニコン製NSR-2005Ex8A, NA=0.5）を用いて露光した後、100℃/120秒にてポストエクスポージャーベーク、2.38%テトラアンモニウムヒドロキシド水溶液による現像、純水リンスを行い、0.45μmライン&スペースパターン、0.45μm孤立のスペースパターンを得た。

- 30 【0035】[レジストパターン形成例2] レジスト組成物としてポリー（p-ヒドロキシスチレン）（ $M_w=10500$ ,  $M_w/M_n=1.03$ ）に酸不安定基としてテトラヒドロビニル基を1.5モル%導入したベースポリマー（12重量部）、酸発生剤としてトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム（0.7重量部）、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（88重量部）で構成されたエキシマレーザ化学増幅ボジ型レジストを調製した。次に、これを6インチシリコンウェハ上にスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で120℃/120秒にてプリベークし、厚さ1.0μmのレジスト膜を形成し、KrFエキシマレーザーステッパー（ニコン製NSR-2005Ex8A, NA=0.5）を用いて露光した後、100℃/120秒にてポストエクスポージャーベーク、2.38%テトラアンモニウムヒドロキシド水溶液による現像、純水リンスを行い、0.30μmライン&スペースパターン、0.30μm孤立のスペースパターンを得た。

- 40 【0036】[レジストパターン形成例3] レジスト組成物としてm、p-クレゾール系ノボラック樹脂（ $M_w=7,900$ ）の水酸基の水素原子の8モル%を1, 2

ーナフトキノジアドスルホニルエステル基で置換したノボラック樹脂(36重量部)、酸発生剤として2,4,6-トリス(トリクロメチル)-1,3,5-トリアジン(2重量部)、溶剤として乳酸エチル(62重量部)で構成されたi線化学変化ポジ型レジストを調製した。次に、これを6インチシリコンウェハ上にNi膜をスパッタリングした基板上にスピンナーを用いて塗布し、ホットプレート上で100℃/120秒にてプリベークし、厚さ6.0μmのレジスト膜を形成し、i線ステッパー(ニコン製NSR-1755i7、NA=0.5)を用いて露光した後、現像、純水リンスを行い、6インチシリコンウェハ上にNi膜をスパッタリングした基板に0.5μmライン&スペースパターン、0.5μm孤立のスペースパターンを得た。

【0037】次に、酸の存在により非架橋型で非水溶性化合物を生じる水溶性微細パターン形成材料の実施例について説明する。

【0038】【実施例1】酸の存在により非架橋型で非水溶性化合物を生じる水溶性微細パターン形成材料として、ポリビニルアセタール樹脂10g、純水90gおよび3-フランメタノール5g、N-メチロールメタクリルアミド5gを添加し、室温で6時間攪拌混合し、水溶液を得た。

【0039】【実施例2】酸の存在により非架橋型で非水溶性化合物を生じる水溶性微細パターン形成材料として、ヒドロキシプロピルメチルセルロース5g、純水95gおよびN-メチロールアクリルアミド10gを添加し、室温で6時間攪拌混合し、水溶液を得た。

【0040】【実施例3】酸の存在により非架橋型で非水溶性化合物を生じる水溶性微細パターン形成材料として、ケン化度88モル%のポリビニルアルコール10g、純水80g、2-フランメタノール5g、N-メチロールアクリルアミド3gを添加し、室温で6時間攪拌混合し、水溶液を得た。次に、レジスト層から被覆材料へ酸を供給することによって得られる微細なレジストパターン形成法の実施例について説明する。

【0041】【実施例4】レジストパターン形成例1で得た、Fe膜をスパッタリングした基板上のレジストパターン上に、実施例1で得た被覆材料を3000rpmでスピコーティングした後、プリベーク80℃/90sec.を行い、被覆材料層を形成した。次に、ミキシングベーク110℃/120sec.を行い、被覆材料中の3-フランメタノールまたはN-メチロールメタクリルアミドの分子間縮合反応を進行させた後、50sec.の純水バドルにて未反応部分の材料層を除去した。続いてポストベーク110℃/120sec.を行うことによって被覆材料層を定着させた。電子顕微鏡による観察の結果、0.03μmの被覆材料層が形成され、0.45μmライン&スペースパターン、0.45μm孤立のスペースパターンはいずれも0.39μmスパー

スパターンとなった。次に3%硫酸水溶液でウェットエッチングを行い、鉄メッキ液に浸して所定時間電気めっきを行った後、剥離液でレジストを剥離してめっきパターンを得た。

【0042】【実施例5】レジストパターン形成例2で得た、シリコン基板上のレジストパターン上に、実施例2で得た被覆材料を3000rpmでスピコーティングした後、プリベーク90℃/90sec.を行い、被覆材料層を形成した。次に、ミキシングベーク110℃/120sec.を行い、被覆材料中のN-メチロールアクリルアミドの分子間縮合反応を進行させた後、50sec.の5%イソプロピルアルコール水溶液に続いて50sec.の純水バドルにて未反応部分の材料層を除去した。続いてポストベーク110℃/120sec.を行うことによって被覆材料層を定着させた。電子顕微鏡による観察の結果、約0.03μmの被覆材料層が形成され、0.3μmライン&スペースパターン、0.3μm孤立のスペースパターンはいずれも0.25μmスペースパターンとなった。次に得られたパターンをマスクとしてドライエッチング法によりエッチングを行い、下敷き版をエッチングした後、剥離液でレジストを剥離してエッチングパターンを得た。

【0043】【実施例6】レジストパターン形成例1で得た、Fe膜をスパッタリングした基板上のレジストパターン上に、実施例3で得た被覆材料を3000rpmでスピコーティングした後、プリベーク85℃/90sec.を行い被覆材料層を形成した。次に、マスクライナー(キャノン製PLA600F)を用いて全面露光した後、ミキシングベーク110℃/120sec.を行い、被覆材料中の2-フランメタノールまたはN-メチロールアクリルアミドの分子間縮合反応を進行させた後、50sec.の5%イソプロピルアルコール水溶液に続いて50sec.の純水バドルにて未反応部分の材料層を除去した。続いてポストベーク110℃/120sec.を行うことによって被覆材料層を定着させた。電子顕微鏡による観察の結果、約0.05μmの被覆材料層が形成され、0.45μmライン&スペースパターン、0.45μm孤立のスペースパターンはいずれも0.36μmスペースパターンとなった。次に3%硫酸水溶液でウェットエッチングを行い、鉄メッキ液に浸して所定時間電気めっきを行った後、剥離液でレジストを剥離してめっきパターンを得た。

【0044】【実施例7】レジストパターン形成例3で得た、Ni膜をスパッタリングした基板上のレジストパターン上に、実施例2で得た被覆材料を3000rpmでスピコーティングした後、プリベーク90℃/90sec.を行い被覆材料層を形成した。次に、マスクライナー(キャノン製PLA600F)を用いて全面露光した後、ミキシングベーク110℃/120sec.を行い、被覆材料中のN-メチロールアクリルアミドの



分子間縮合反応を進行させた後、50 sec. の5%イソプロピルアルコール水溶液に続いて50 sec. の純水パドルにて未反応部分の材料層を除去した。続いてポストベーク110℃/120 sec. を行うことによって被覆材料層を定着させた。電子顕微鏡による観察の結果、0.03 μmの被覆材料層が形成され、0.5 μmライン&スペースパターン、0.5 μm孤立のスペースパターンはいずれも0.45 μmスペースパターンとなつた。次に3%硫酸水溶液でウェットエッチングを行い、無電解Niめっき液に浸して所定温度で所定時間無電解めっきを行った後、剥離液でレジストを剥離しめっきパターンを得た。

【0045】[比較例1] 酸の存在により架橋型で非水溶性化合物を生じる水溶性微細パターン形成材料として、ケン化度88モル%のポリビニルアルコール10 g、純水80 g、イソプロピルアルコール5 gおよび市販メラミン系架橋剤サイメル370（三井サイテック株式会社製）5 gを添加し、室温で6時間攪拌混合し、約5%のメラミン系水溶液を得た。

【0046】[比較例2] 酸の存在により架橋型で非水\*20

\* 溶性化合物を生じる水溶性微細パターン形成材料として、ポリビニルアセタール10 g、純水80 g、イソプロピルアルコール10 gおよびテトラヒドロキシメチルグリコールウリル10 gを添加し、室温で6時間攪拌混合し、約10%のテトラヒドロキシメチルグリコールウリル水溶液を得た。

【0047】実施例1から実施例3で得られた本発明の酸の存在により非架橋型で非水溶性化合物を生じる水溶性微細パターン形成材料と上記比較例1および比較例2の材料の30℃での貯蔵安定性試験を行った結果、実施例1から実施例3の材料は少なくとも3ヶ月は変化はみられなかったが、比較例1の材料は約8日、比較例2の材料は約20日でゲル化した。

【0048】

【発明の効果】本発明の微細パターン形成材料は、酸を供給可能なレジストパターン層とインターミキシングを発生することがなく、確実に微細なスペースパターンを形成することができて、微細めっきパターンおよび半導体装置の形成に好適に用いられ、またこの微細パターン形成材料は貯蔵安定性に優れたものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H096 AA25 BA20 EA02 EA03 EA06

EA07 FA01 GA08 HA05 HA11

HA27 JA04

4K024 AA04 AA09 AA11 AA15 AB08

BB12 FA06 FA07 FA08

